

## Problematika kovů v nápojích - Be, Cr, Ni, Sr

663.6/8:546.3  
663.41:546.3

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTIČEK, prom. chemik, Výzkumný ústav pivovar-  
ský a sladařský, 120 44 Praha

### 1. ÚVOD

Cílem této práce bylo rozšířit znalosti o výskytu cizorodých látek v nápojích. Tato práce navazuje na práci [1], kde jsou uvedeny koncentrace Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Na a K v pivu. Oddělení speciálních analýz VÚPS Praha je v současné době schopno stanovovat stopová množství více než 30 kovů v různých materiálech metodou atomové absorpční spektrometrie.

### 2. JEDNOTLIVÉ KOVY A JEJICH VÝZNAM V PIVOVARSTVÍ

#### 2.1 Berylium

Ačkoli v průmyslu se Be používá již od 30. let, první práce o jeho toxicitě se objevily až koncem let čtyřicátých. U dělníků, vystavených dlouhodobému působení Be, se objevovalo chronické onemocnění dýchacích orgánů — berylióza [2]. Z dalších toxických projevů tohoto prvku je třeba uvést karcinogenitu [3]. Příznaky onemocnění se projevují často až po dlouhé době latence, Merckův index [4] uvádí 3 měsíce až 15 let.

Z biochemického hlediska je Be nejsilnějším známým inhibitorem fosfatáz, působí však i na jiné enzymy [5]. Zatímco při vstupu do organismu per os nebo přes pokožku je Be poměrně málo toxické, inhalace prachu kovu nebo jeho sloučenin je vysoce nebezpečná [5]. Denní příjem Be je odhadován na 20  $\mu\text{g}$ , přičemž na inhalaci připadá jen zlomek tohoto množství [5].

V našich předpisech není dosud uveden závazný limit obsahu berylia ani v pitné vodě [6] ani v potravinách [7].

O chování Be během pivovarského procesu a jeho významu pro pivovarství jsme v dostupné literatuře nenalezli žádné zprávy. V pivech a vínech měřili obsah Be Charalambous a Bruckner [8]. Pracovali metodou ICP

(atomová emisní spektrometrie, kde zdrojem emitující energie je plasma) a u všech měřených vzorků shledali obsah nižší než 0,001 ppm.

#### 2.2 Chrom

Množství Cr v lidském organismu se odhaduje na méně než 0,006 g a jeho denní příjem na 0,25 mg. Předpokládá se, že podporuje transport aminokyselin do buněk a snižuje hladinu cholesterolu v krvi. Toxicita sloučenin Cr silně závisí na jeho oxidačním stupni: zatímco Cr-II a Cr-III vykazují minimální toxicitu, šestimocný chrom je vysoce toxický (blokuje buněčné dýchání, poškozuje ledviny a játra [3]. Z hlediska nových poznatků je Cr třeba pokládat za karcionogenní prvek [9].

V ČSSR je povolena maximální koncentrace v pitné vodě [6] a nápojích [7] 0,05 ppm Cr-VI.

O významu Cr pro pivovarství bylo nalezeno jen minimum informací. Předpokládá se, že by mohl přecházet do piva z nerezavějící oceli, jejíž je součástí (18 %) a z níž se zhotovují technologická zařízení v pivovarech.

Obsah Cr v pivu měřil větší počet autorů. Podle Charalambouse a Brucknera [8] obsahuje pivo 0,007—0,048 ppm Cr, Varo et al. [10] uvádějí rozmezí 0,002—0,016 ppm (průměrně 0,008 ppm). Pro vína jsou uvedeny tyto hodnoty: práce [8] uvádí 0,025—0,11, [10] 0,01—0,12 ppm (průměrně 0,051 ppm) Cr.

#### 2.3 Nikl

O úloze niklu v lidském organismu nebylo až do nedávné doby nic známo, nicméně byl pokládán za neškodný. V současné době je Ni pokládán za podezřelý z karcinogenity [9], byly rovněž na laboratorních zvířatech prokázány teratogenní účinky [5]. Existují údaje i o dalších toxických účincích, výsledky různých prací se však od sebe dost liší. Zdá se však, že Ni má negativní vliv



na tvorbu krve, centrální nervovou soustavu a zažívací systém. Tetraakarbonyl niklu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  patří k velmi nebezpečným látkám, smrtelně mohou působit již koncentrace v desítkách ppm.

Norma [6] obsah Ni v pitné vodě nelimituje. Směrnice č. 50 [7] povoluje v nápojích maximálně 0,03 ppm.

Stone a Gray [11] zjistili, že 0,5–5 ppm Ni v mladině zpomaluje fermentační rychlost se zvýšeným efektem na následné fermentace. Během kvašení došlo k 50–70% úbytku Ni v médiu a více než stonásobnému vzrůstu v kvasinkách. Podrobně byla studována úloha Ni ve vztahu k charakteru pивní pěny a přepěňování. Gray a Stone [12] uvádějí, že Ni v koncentraci 2–10 ppm je jedním z neaktivnějších prvků, způsobujících přepěňování. Tato pozorování potvrdili i jiní autoři. Mechanismus tohoto působení záleží podle Rudina a Hudsona [13] v komplexní vazbě Ni s izohumulony, které se koncentrují v pивní pěně a zvyšují její stabilitu. Podle některých autorů [14] způsobuje Ni v koncentraci 5 ppm vznik trvalého zákalu. Podle Helina [15] přechází veškerý Ni ze surovin do sladiny a je odstraňován až v průběhu kvašení. Do piva se tak dostává asi 20 % původního Ni. Podle práce [11] se však může Ni dostávat do piva z technologického zařízení.

Obsahem Ni v pivu se zabýval větší počet autorů, jejichž závěry však nejsou v příliš dobré shodě:

- Stone [16] naměřil 0,01–0,06 ppm,
- Brenner [17] našel 0,–0,26 ppm (průměr 0,10 ppm),
- Jørgensen [18] udává 0,08–0,22 ppm (průměrně 0,13 ppm).

Z novější doby jsou uváděny nižší hodnoty: práce [8] uvádí obsah Ni 0,008 ppm, práce [10] rozmezí 0,003 až 0,02 ppm.

#### 2.4 Stroncium

V lidském organismu prochází stroncium stejným metabolismem jako příbuzný vápník (ukládá se v kostech), má však na rozdíl od Ca toxické účinky, obdobné účinkům barya. Způsobuje psychické poruchy, vznik obrn, selhání srdce. Od konce II. světové války výrazně stoupl obsah tohoto kovu v atmosféře vlivem nukleárních pokusů, kdy štěpením  $^{235}\text{U}$  vzniká radioaktivní  $^{90}\text{Sr}$  s poločasem rozpadu asi 28 let. Je proto nutno počítat se zvýšeným obsahem Sr v zemědělských plodinách a jiných potravinách. Přes svou nespornou toxicitu není Sr uvedeno a jeho obsah regulován ani čs. normou pro pitnou vodu [11] ani Směrnici č. 50 [12] pro potraviny a nápoje.

O významu Sr pro pivovarství jsme nenalezli žádné informace. Charalambous a Bruckner [8] měřili obsah Sr v pivech s těmito výsledky: rozmezí 0,08–0,83 ppm, průměr 0,28 ppm.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Technika a podmínky měření

Všechny čtyři kovy byly stanovovány atomovou absorpční spektrometrií na přístroji Varian AA-475. Be, Cr a Ni byly měřeny bezplamenovou technikou (ETA) za použití atomizátoru CRA-90 v grafitových kyvetách, Sr pak v plameni oxid dusný-acetylén. Podmínky pro stanovení bezplamenovou technikou jsou uvedeny v tab. 1.

Všechna měření byla opakována 5× a vypočítán průměr. Podmínky pro stanovení Sr v plameni jsou uvedeny v tab. 2.

#### 3.2 Výběr vzorků

Uvedené kovy byly stanoveny celkem u 31 vzorků světlých 8%, 10% a 12% piv ze 17 pivovarů z ČSR. Jednotlivé stupňovitosti měly toto zastoupení: 8% — 1

Tabulka 1. Podmínky pro měření v ETA

	Be	Cr	Ni
Zdroj:	HCL-Be	HCL-Cr	HCL-Ni
Proud [mA]	5	7	4
Absorpční čára [nm]	234,9	357,9	232,0
Spektrální šířka štěrbin [nm]	CRA	CRA	CRA
Korekce pozadí	D <sub>2</sub>	—	D <sub>2</sub>
Modul měření	výška a plocha píku		
Čas integrace [s]	3	3	3
T sušení [°C]	100	100	100
t sušení [s]	60	60	60
T zpopelnění [°C]	400	400	400
t zpopelnění [s]	30	30	30
T atomizace [°C]	2400	2500	2400
t atomizace [s]	2	2	2
Nárůst teploty [°C/s]	600	700	600
Přídavek H <sub>2</sub>	—	+	—
Dolní hranice oboru koncentrací [ppm]	0,001	0,002	0,003

Tabulka 2. Podmínky pro stanovení Sr v plameni

Druh plamene	oxid dusný/acetylén
Zdroj	HCL-Sr
Proud [mA]	10
Absorpční čára [nm]	460,7
Spektrální šířka štěrbin [nm]	0,5
Korekce pozadí	—
Modul měření	int repeat
Čas integrace [s]	3
Dolní hranice oboru koncentrací [ppm]	0,04

Tabulka 3. Obsah Cr v pivu

Pivo	8%	10%	12%
Počet vzorků	1	16	14
Minimální obsah [ppm]	0,004	<0,002(3)	<0,002(1)
Maximální obsah	—	0,015(1)	0,035(1)
Průměr [ppm]	—	0,0064	0,0068
Směrodatná odchylka průměru $\sigma$	—	0,0012	0,0022

(3,2 %), 10% — 16 (51,6 %), 12% — 14 (45,2 %). Ve všech případech šlo o lahvové pivo.

#### 3.3 Úprava vzorků

Všechny vzorky piv byly zbaveny oxidu uhličitého vytřepáním a odpěněny přidávkou kapky n-oktanolu. Pro stanovení Sr v plameni byly vzorky zředěny 1:1 redestilovanou vodou, pro ostatní kovy měřené v ETA nebylo ředění třeba.

### 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 4.1 Berylium

Ani v jednom z 31 vzorků nebyla koncentrace berylia vyšší než 0,001 ppm, což je dolní hranice měřitelného oboru koncentrací v ETA. Výsledky jsou v dobré shodě se závěry práce [8].

Pokusně, mimo rozsah této práce, byla měřena kon-



Tabulka 4. Obsah Ni v pivu

Pivo	8%	10%	12%
Počet vzorků	1	16	14
Minimální obsah [ppm]	<0,003	<0,003(5)	<0,003(3)
Maximální obsah	—	0,04(2)	0,03(1)
Průměr [ppm]	—	0,0166	0,0126
Směrodatná odchylka průměru $\sigma$	—	0,0036	0,0027

Tabulka 5. Obsah Sr v pivu

Pivo	8%	10%	12%
Počet vzorků	1	16	14
Minimální obsah [ppm]	0,09	0,08	0,09
Maximální obsah	—	0,38	0,37
Průměr [ppm]	—	0,194	0,186
Směrodatná odchylka průměru $\sigma$	—	0,0206	0,0232

centrace Be v několika minerálkách (Ida, Minvita), kde bylo Be dokázáno v množství 5, resp. 8 ppb.

## 4.2 Chrom

Nalezené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

Ze všech 31 vzorků ve 4 případech byl obsah Cr nižší než 0,002 ppm, naopak jen v 5 případech vyšší než 0,010 ppm (4× 10%, 1× 12% pivo). Tedy více než 70 % vzorků obsahovalo Cr v rozmezí 0,002 až 0,009 ppm.

Ve srovnání s literárními údaji jsou naše hodnoty v dobré shodě jak s prací [8], tak s údaji publikovanými v [10]. Výsledky jsou příznivé i ve srovnání s čs. směrnici [7], která připouští až 0,05 ppm Cr. Této hodnotě se v podstatě přiblížil pouze 1 vzorek 12% piva (0,035 ppm).

## 4.3 Nikl

Koncentrace Ni v pivu jevíla rozptýl více než jednoho řádu — od hodnot pod oborem měřitelných koncentrací (0,003 ppm) až po hodnoty přesahující povolený limit 0,03 ppm. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

Z celkového počtu 31 vzorků v 9 případech byl obsah Ni nižší než 0,03 ppm, v 21 případech naopak vyšší než 0,01 ppm, pouze v 1 případě 12% piva ležel v rozmezí 0,003–0,01 ppm (0,007 ppm).

Naše výsledky jsou nejbližší práci [10], která uvádí 0,003–0,02 ppm, s ostatními, hlavně staršími pracemi, se neshodují.

Srovnání se Směrnicí č. 50 [7] ukazuje, že limitní koncentrace 0,03 ppm je patrně příliš nízká, ve 2 případech je překročena [7 %], 5krát je dosažena [16 %], v dalších 4 případech [13 %] bylo stanoveno 0,02 ppm, což je vzhledem k možnému rozptýlu hodnot rovněž hodnota blízká maximální povolené. 7 % výsledků je tedy jasně nevyhovujících, dalších téměř 30 % vzhledem k udávané hodnotě přinejmenším podezřelých.

## 4.4 Stroncium

U všech měřených vzorků ležely nalezené hodnoty v rozsahu 1 řádu. Výsledky udává tabulka 5.

Z literárních prací jsou nám známy pouze výsledky Charalambouse a Brucknera [8], které jsou s našimi v poměrně dobré shodě, přestože průměrná hodnota uvedená

v této práci je o 1 desetinu ppm vyšší. V čs. směrnici [7] není Sr uvedeno, takže možnost srovnání chybí.

## 5. ZÁVĚR

V uvedené práci bylo provedeno stanovení čtyř toxických prvků v pivech české výroby a srovnání námi získaných hodnot se Směrnicí č. 50 [7] a literárními údaji, publikovanými v zahraničních časopisech. Srovnání s literaturou je ve všech 4 případech, srovnání s [7] mohlo být provedeno pouze u 2 prvků. Z nich obsah Cr je ve všech případech pod stropní koncentrací, obsah Ni byl v několika vzorcích překročen. Zda šlo o závady v technologii nebo jsou-li tak vysoké koncentrace Ni přirozené, je dosud otevřeným problémem, výsledky zahraničních autorů nasvědčují spíše druhé alternativě. V tom případě bude patrně třeba Směrnici č. 50 příslušně upravit. Pro Be a Sr dosud limitní koncentrace chybí, což by bylo třeba napravit vzhledem k vysoké toxicitě Be a poměrně vysokým obsahům Sr v pivech i jiných nápojích.

## Literatura

- [1] KELLNER V., ČEJKA P., FRANTÍK F.: Kvas. prům. 28, 1982, č. 7, s. 145.
- [2] KNOBLOCH E.: Soudní lékařství pro právníky. SZN Praha 1958.
- [3] MARHOLD J.: Přehled průmyslové toxikologie. SZN, Praha 1964, s. 109.
- [4] The Merck Index, 9th Edition. Merck and Co., Inc., Rahway, N. J., U. S. A., 1976, s. 154.
- [5] REEVES A. L.: v knize: Handbook of the Toxicology of Metals (L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk, Eds), kap. 19, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1980.
- [6] ČSN 83 0611, Pitná voda, změna k 27. 3. 1978.
- [7] Hygienické předpisy, svazek 43/1978, Směrnice č. 50 o cizorodých látkách v poživatinách. MZ ČSR. Avicenum 1978.
- [8] CHARALAMBOUS G., BRUCKNER K. J.: MBAA Techn. Quart., 14, 1977, s. 197.
- [9] HROUDA M., RÖSSNER P.: Biol. listy, 47, 1982, č. 1, s. 1.
- [10] Mineral Element Composition of Finish Foods: N, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Cu, Mn, Mo, Co, Ni, Cr, F, Se, Si, Rb, Al, B, Br, Hg, As, Cd, Pb and Ash. Acta Agriculturae Scandinavica, Supplementum 22, Stockholm 1980.
- [11] STONE I., GRAY P. P.: Proc. ASBC, 1955, s. 145.
- [12] GRAY P. P., STONE I.: J. Inst. Brew. 45, 1956, s. 443.
- [13] RUDIN A. D., HUDSON J. R.: J. Inst. Brew. 64, 1958, s. 317.
- [14] VALE B. L., STEIN E. A., SUMMERWELL W. N., FISCHER F. H.: J. Biol. Chem., 324, 1959, s. 2901.
- [15] HELIN T. R. M.: Metal Ions in Brewing. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh 1975.
- [16] STONE I.: Proc. ASBC, 1965, s. 329.
- [17] BRENNER A., OWADES J. L., JAKOVAC J.: Proc. EBC, 1961, s. 69.
- [18] JØRGENSEN J. P.: Brygmesteren, 24, 1967, s. 21.

Kellner V. - Čejka P. - Frantík F.: Problematika kovů v nápojích — Be, Cr, Ni, Sr. Kvas. prům., 29, 1983, č. 7, s. 145–148.

Práce pojednává o významu toxických prvků Be, Cr, Ni a Sr z hlediska pivovarství, ale neopomíjí ani aspekty jejich vlivu na zdraví člověka. Koncentrace kovů byly měřeny metodou atomové absorpční spektrometrie. Bylo měřeno 31 vzorků piv. Koncentrace Be byla vždy nižší než 0,001 ppm, 70 % vzorků mělo obsah Cr mezi 0,002 až 0,009 ppm. Koncentrace Ni se pohybovaly od méně než 0,003 ppm do 0,03 ppm s průměrnou hodnotou 0,015 ppm. Obsahy Sr ležely v rozmezí 0,08–0,38 ppm s průměrem 0,19 ppm.

Келлер, В., Чейка, П., Франтик, Ф.: Проблематика металлов в напитках. Квас. прум., 29, 1983, № 7, стр. 145–148.

Статья рассматривает значение токсичных элементов — Средства очистки. Квас. прум., 29, 1983, № 7, стр. производств пива, однако включает и аспекты их действия на здоровье человека. Концентрации металлов



измерялись методом атомной абсорбционной спектроскопии. Измерение проводилось для 31 пробы пив. Концентрация берилла была всегда ниже чем 0,001 ppm, 70 % проб содержало 0,002—0,009 ppm стронция. Концентрация никеля колебалась от менее чем 0,003 ppm до 0,03 ppm с средней величиной 0,015 ppm. Величины содержания стронция находились в пределах 0,08—0,38 ppm с средним 0,19 ppm.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Problems of Metals in Beverages — Be, Cr, Ni, Sr.** Kvas. prům. 29, 1983, No. 7, p. 145—148.

The effects of toxic elements of Be, Cr, Ni and Sr in brewing and human nutrition are discussed. Metal concentrations were determined by the method of atom absorption spectrometry. The determination was made in 31 samples of beers. Concentrations of Be were always lower than 0,001 ppm. Concentrations of Cr were in the range of 0,002—0,009 ppm in 70 % of the samples. Concentrations of Ni were in the range of 0,003—0,03 ppm with the average value of 0,015 ppm. Concentrations of

Sr were in the range of 0,08—0,38 ppm with the average value of 0,19 ppm.

**Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Problematik der Metalle in Getränken — Be, Cr, Ni, Sr.** Kvas. prům. 29, 1983, Nr. 7, S. 145—148.

In dem Artikel wird die Bedeutung der toxischen Elemente Be, Cr, Ni und Sr vom Standpunkt der Brauindustrie behandelt, wobei auch die Aspekte des Einflusses der studierten Metalle auf die Gesundheit des Menschen beachtet werden. Zur Messung der Konzentration der Metalle wurde die Methode der Atom-Absorptionsspektrometrie angewendet. Es wurden 31 Bierproben untersucht. Die Be-Konzentration war bei allen Proben niedriger als 0,001 ppm, der Cr-Gehalt lag bei 70 % der untersuchten Bierproben zwischen 0,002 und 0,009 ppm. Die Ni-Konzentrationen bewegten sich zwischen weniger als 0,003 ppm und 0,03 ppm mit einem Durchschnittswert von 0,015 ppm. Die Sr-Gehalte waren im Intervall von 0,08—0,38 ppm mit dem Durchschnitt 0,19 ppm.